

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

4

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007844249

WPI Acc No: 1989-109361/198915

XRAM Acc No: C89-048375

Random copolymer of improved fluidity - comprising ethylene, propylene and 5-alkenyl-2-norbornene, adapted for articles with smooth surface

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1054010	A	19890301	JP 87210169	A	19870826	198915 B
JP 2546849	B2	19961023	JP 87210169	A	19870826	199647

Priority Applications (No Type Date): JP 87210169 A 19870826

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 1054010	A		10		
------------	---	--	----	--	--

JP 2546849	B2		9	C08L-101/00	Previous Publ. patent JP 1054010
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 1054010 A

The copolymer comprises 40-96 mol % of ethylene units, 60-4 mol % of 3-20 C olefin units and 0.01-0.7 mol % of 5-alkenyl-2-norbornene units. The copolymer has (a) intrinsic viscosity of 0.5-10 dl/g measured in decaline at 135, (b) Mw/Mn of 2-6, (c) MFR of 0.01-1000 g/19 min. measured at 130 deg. C and 2.16 kg (of load), (d) a ratio of (alkenyl gps.) and (5-alkenyl-2-norbornene) of 0.2-0.8 by mol and amorphous properties or lower crystalline degree, where the intrinsic viscosity and MFR satisfy eqns. (A).

Monomers are copolymerised at -50-100 deg. C for 1/.60-5 hrs. in solvents contg. catalysts comprising (a) soluble V cpds. and (b) organic Al cpds..

USE/ADVANTAGE - Polymers with improved fluidity at molten state, and moulding processability, are obt'd., and polymer articles with good glossiness and smooth surface, are obt'd..

0/0

Title Terms: RANDOM; COPOLYMER; IMPROVE; FLUID; COMPRISE; ETHYLENE; PROPYLENE; ALKENYL; NORBORNENE; ADAPT; ARTICLE; SMOOTH; SURFACE

Derwent Class: A17

International Patent Class (Main): C08L-101/00

International Patent Class (Additional): C08F-004/68; C08F-210/02;

C08L-023/02; C08L-023/08

File Segment: CPI

3/5/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007418904

WPI Acc No: 1988-052839/198808

XRAM Acc No: C88-023559

Copolymer rubber for moulding materials - contains ethylene units, alpha olefin units, 5-ethylidene-2-norbornene units and 5-vinyl-2-norbornene

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-54010

⑤ Int.Cl.

C 08 F 210/02
4/68

識別記号

MFG
101

庁内整理番号

8319-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 エチレン系ランダム共重合体およびその用途

⑯ 特 願 昭62-210169

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 川 崎 雅 昭 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号
 ⑱ 発 明 者 南 修 治 広島県大竹市御園1丁目2番5号
 ⑱ 発 明 者 小 田 秀 邦 山口県岩国市室の木町4丁目64番16号
 ⑱ 発 明 者 杉 正 浩 山口県岩国市装束町5丁目12番7号
 ⑱ 発 明 者 中 川 幹 夫 広島県佐伯郡大野町232番地の6
 ⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

エチレン系ランダム共重合体およびその用途

2 特許請求の範囲

(1) (A) エチレン40ないし96モル%、炭素原子数が3ないし20の α -オレフィン60ないし4モル%及び5-アルケニル-2-ノルボルネン0.01ないし0.7モル%の範囲からなり、

(B) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし10dl/gであり、

(C) 分子量分布(M_w/M_n)が2ないし6であり、

(D) 230℃及び荷重2.16kgで測定したマルチフローレート $[MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg}$ が0.01ないし1000g/10minの範囲にあり、かつ上記 $[\eta]$ と $[MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg}$ とが一般式[I]

$$0.80 \times ([MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg})^{0.1} \leq [\eta] \leq$$

$$2.25 \times ([MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg})^{0.1} \quad [I]$$

の関係を充足し、

(E) 共重合体中の5-アルケニル-2-ノルボルネン成分と、5-アルケニル-2-ノルボルネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が一般式[II]

$$0.2 \leq \frac{[\text{アルケニル基}]}{[5\text{-アルケニル-2-ノルボルネン}]} \leq 0.8 \quad [II]$$

である

ことを特徴とする非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共重合体。

(2) (A) エチレン40ないし96モル%、 α -オレフィン60ないし4モル%及び5-アルケニル-2-ノルボルネン0.01ないし0.7モル%の範囲からなり、

(B) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし10dl/gであり、

(C) 分子量分布(M_w/M_n)が2ないし6であり、

(D) 230℃及び荷重2.16kgで測定した

ノルトフローレート $[\text{MFR}]_{230^{\circ}\text{C}}^{2.16\text{kg}}$ が0.01
ないし1000g/10minの範囲にあり、かつ上
記〔7〕と $[\text{MFR}]_{230^{\circ}\text{C}}^{2.16\text{kg}}$ とが一般式〔1〕

$$0.80 \times ([\text{MFR}]_{230^{\circ}\text{C}}^{2.16\text{kg}})^{-0.02} \leq [\eta] \leq$$

$$2.25 \times ([\text{MFR}]_{230^{\circ}\text{C}}^{2.16\text{kg}})^{-0.02} \quad [1]$$

の関係を充足し、

(E) 共重合体中の5-アルケニル-2-ノル
ボルネン成分と、5-アルケニル-2-ノルボル
ネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が
一般式〔II〕

$$0.2 \leq \frac{[\text{アルケニル基}]}{[5\text{-アルケニル-2-ノルボルネン}]} \leq 0.8 \quad [II]$$

である

ことを特徴とする非晶性ないし低結晶性のエチレ
ン系ランダム共重合体からなる熱可塑性樹脂用改
質剤。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

酸またはその無水物でグラフト変性した状態で、
ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン
などのオレフィン系重合体、ポリアミド、ポリエ
ステル、ポリアリーレンオキシド、ポリアセター
ル、ポリカーボネートなどの重縮合型熱可塑性樹
脂に配合することにより、耐衝撃性を改善するた
めにも広く利用されている。

一方、従来からこれらの非晶性ないし低結晶の
エチレン系ランダム共重合体はチタン系のチーグ
ラー型触媒の存在下に共重合したもの及びバナジ
ウム系のチーグラー型触媒の存在下に共重合した
ものが知られている。チタン系触媒の存在下に共
重合した非晶性ないし低結晶性のエチレン系ラン
ダム共重合体は分子量分布が広く、熔融流動性及
び成形性は良好であるが、低分子量成分の含有量
が多く、該エチレン系ランダム共重合体を単味又
は前記組成物の状態で成形しても、成形体表面の
べたつきが著しく、また前記組成物の耐衝撃性の
改善効果にも劣っている。バナジウム系触媒の存
在下に共重合した非晶性ないし低結晶性のエチレ

本発明は、成形性に優れた非晶性ないし低結晶
性のエチレン系ランダム共重合体及びその用途に
関する。

さらに詳細には、本発明は、特定の構造及び物
性を有し、熔融流動性及び成形性に優れ、成形体
の肌及びその艶に優れた非晶性ないし低結晶性の
エチレン系ランダム共重合体を提供するものであ
り、そして熱可塑性樹脂に配合することにより、
従来の非晶性ないし低結晶性のエチレン系共重合
体にくらべて熔融流動性及び成形性を低下させる
ことなく、耐衝撃性、成形体の肌及びその艶に優
れた組成物を得ることのできる熱可塑性樹脂用改
質剤を提供するものである。

〔従来の技術〕

従来から、エチレン・プロピレン共重合体、エ
チレン・1-ブテン共重合体などの非晶性ないし
低結晶性のエチレン系ランダム共重合体は単独で
軟質重合体の成形用途に広く利用されている。ま
た、該非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダ
ム共重合体は未変性又は α 、 β -不飽和カルボン

ン系ランダム共重合体は分子量分布が狭く、低分
子量成分の含有量が少なく、該エチレン系ランダ
ム共重合体を単味又は前記組成物の状態で成形し
た成形体表面のべたつきが少なく、また前記組成
物の耐衝撃性の改善効果にも優れているが、熔融
流動性及び成形性に劣り、成形体表面の肌及びそ
の艶に劣っている。従って、非晶性ないし低結晶
性のエチレン系ランダム共重合体及び該エチレン
系ランダム共重合体からなる熱可塑性樹脂用改質
剤の分野においては、熔融流動性及び成形性に優
れ、成形体の肌及びその艶に優れ、成形体表面の
べたつきが少なく、かつ改質剤として用いた場合
に耐衝撃性の改善効果に優れたエチレン系ランダ
ム共重合体が強く要望されており、かかるエチレ
ン系ランダム共重合体が開発されれば非晶性ない
し低結晶のエチレン系ランダム共重合体の利用を
さらに拡大できることが期待されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、非晶性ないし低結晶性のエチレ
ン系ランダム共重合体及び該エチレン系ランダム

共重合体からなる熱可塑性樹脂用改質剤が上記の状況にあることを認識し、熔融流動性及び成形性に優れ、成形体の肌及びその艶に優れ、成形体表面のべたつきが少なく、かつ改質剤として用いた場合に耐衝撃性の改善効果に優れたエチレン系ランダム共重合体の開発を鋭意検討した結果、特定の構造及び物性を有する非晶性ないし低結晶性のエチレン・ α -オレフィン・5-アルケニル-2-ノルボルネン共重合体からなるエチレン系ランダム共重合体が前記目的を充足することを見出し、本発明に到達した。

本発明によれば、

(A) エチレン40ないし96モル%、炭素原子数が3ないし20の α -オレフィン60ないし4モル%及び5-アルケニル-2-ノルボルネン0.01ないし0.7モル%の範囲からなり、

(B) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5ないし10dl/gであり、

(C) 分子量分布 (M_w/M_n) が2ないし6であり、

本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成はエチレン成分(a)の含有量が40ないし96モル%、好ましくは50ないし90モル%、とくに好ましくは60ないし85モル%の範囲にあり、 α -オレフィン成分(b)の含有量が60ないし4モル%、好ましくは50ないし10モル%、とくに好ましくは40ないし15モル%の範囲であり、5-アルケニル-2-ノルボルネン成分(c)の含有量が0.01ないし0.7モル%、好ましくは0.04ないし0.6モル%、とくに好ましくは0.08ないし0.4モル%の範囲である。ここで、エチレン成分(a)、 α -オレフィン成分及び5-アルケニル-2-ノルボルネン成分(c)の合計は100モル%である。該エチレン系ランダム共重合体において、エチレン成分の含有量が40モル%より少なくなり、 α -オレフィン成分の含有量が60モル%より多くなると、該エチレン系ランダム共重合体のガラス転移温度が高くなり、前記組成物の低温特性が劣るようになり、エチレン成分の含有量が96モル%より多くなり、 α -

(D) 230℃及び荷重2.16kgで測定したノルトフローレート $[MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg}$ が0.01ないし1000g/10minの範囲にあり、かつ上記 $[\eta]$ と $[MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg}$ とが一般式[1]

$$0.80 \times ([MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg})^{-0.01} \leq [\eta] \leq$$

$$2.25 \times ([MFR]_{230^\circ C}^{2.16kg})^{-0.01} \quad [1]$$

の関係を充足し、

(E) 共重合体中の5-アルケニル-2-ノルボルネン成分と、5-アルケニル-2-ノルボルネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が一般式[2]

$$0.2 \leq \frac{[\text{アルケニル基}]}{[5\text{-アルケニル-2-ノルボルネン}]} \leq 0.8 \quad [2]$$

である

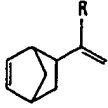
ことを特徴とする非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共重合体が物質発明として提供され、該非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共重合体からなる熱可塑性樹脂用改質剤が用途発明として提供される。

オレフィン成分の含有量が4モル%より少なくなると、該エチレン系ランダム共重合体の結晶性が増加し、前記組成物の耐衝撃性の改善効果が劣るようになる。また、該エチレン系ランダム共重合体の5-アルケニル-2-ノルボルネン成分の含有量が0.7モル%より多くなると、該エチレン系ランダム共重合体の力学強度が低下するようになり、5-アルケニル-2-ノルボルネン成分の含有量が0.01モル%より少なくなると、該エチレン系ランダム共重合体の熔融流動性及び成形性の改善効果が低下するようになる。

該エチレン系ランダム共重合体を構成する α -オレフィン成分は炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンであり、具体的にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができる。

該エチレン系ランダム共重合体を構成する5-

アルケニル-2-ノルボルネン成分は一般式[N]



[N]

[式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す]で表わされる化合物であり、具体的には5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソブテニル-2-ノルボルネンなどを例示することができるが、5-ビニル-2-ノルボルネンが好ましい。

本発明のエチレン系ランダム共重合体において5-アルケニル-2-ノルボルネン成分と、5-アルケニル-2-ノルボルネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が一般式[II]からなり、

$$0.2 \leq \frac{[\text{アルケニル基}]}{[\text{5-アルケニル-2-ノルボルネン}]} \leq 0.8 \quad [\text{II}]$$

このモル比が0.2ないし0.8、好ましくは0.3ないし0.7の範囲にある。

ここで、該エチレン系ランダム共重合体におい

ある。該エチレン系ランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が0.5 dl/gより小さくなくても、10 dl/gより大きくなっても、本発明の前述の優れた効果を発揮することができない。

本発明のエチレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分布 (M_w/M_n) は2ないし6、好ましくは2ないし5、とくに好ましくは2ないし4の範囲にある。該エチレン系ランダム共重合体の分子量分布が6より大きくなると、該エチレン系ランダム共重合体の低分子量部が増加し、ポリマーにべたつきが見られるようになり、分子量分布が2より小さくなると、該エチレン系ランダム共重合体の前記組成物の溶融流動性及び成形性が低下するようになる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体の230℃及び荷重2.16 kgで測定したノルトフローレート $[MFR]_{230}^{2.16kg}$ が0.01ないし1000 g/10 min、好ましくは0.05ないし100 g/

て、アルケニル基と5-アルケニル-2-ノルボルネンのモル比は以下の方法によって求めた。

5-アルケニル-2-ノルボルネンの量は、重合によって消費された量から求め、アルケニル基の量は、 C^{13} -NMRから求めた値を用いて算出した。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は、エチレン成分、 α -オレフィン成分および5-アルケニル-2-ノルボルネン成分の三成分がランダムに配列した分岐鎖状構造を有しているが、ゲル状架橋構造(三次元網状架橋構造)を有しないエチレン系ランダム共重合体である。本発明のエチレン系ランダム共重合体がゲル状架橋構造(三次元網状架橋構造)を有しないことは、該エチレン系ランダム共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認することができる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.5ないし10 dl/g、好ましくは0.7ないし5 dl/g、とくに好ましくは1ないし3 dl/gの範囲で

10 min、とくに好ましくは0.8ないし10 g/10 minの範囲にある。また、該エチレン系ランダム共重合体の上記極限粘度 $[\eta]$ と上記ノルトフローレート $[MFR]_{230}^{2.16kg}$ とが、一般式[I]

$$0.80 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3} \leq [\eta] \leq 2.25 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3} \quad [I]$$

好ましくは、

$$0.90 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3} \leq [\eta] \leq 2.0 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3}$$

とくに好ましくは、

$$1.0 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3} \leq [\eta] \leq 1.75 \times ([MFR]_{230}^{2.16kg})^{-0.3}$$

の関係を充足する。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は非晶性ないし低結晶のエチレン系ランダム共重合体であり、該非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共重合体のX線回折法によって測定した結晶化

度は0ないし50%、好ましくは0ないし40%、とくに好ましくは0ないし30%の範囲である。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は、可溶性バナジウム化合物触媒成分[A]及び有機アルミニウム化合物触媒成分[B]から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体中でエチレン、 α -オレフィン及び5-アルケニル-2-ノルボルネンを共重合することにより製造することができる。触媒及び重合条件については下記の記載から適宜に選択採用することにより、本発明のエチレン系ランダム共重合体を得ることができる。

共重合反応において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式 $VO(OR)^aX^b$ 又は $V(OR)^cX^d$ (但しRは炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$)で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げる事ができる。より具体的には

の錯アルキル化物などを挙げる事ができる。

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 n は好ましくは $1.5 \leq n \leq 3$ の数である)。



(ここでは R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、 n は好ましくは $0 < n < 3$ である)。



(ここで R^1 は前記と同じ。 n は好ましくは $2 \leq n < 3$ である)。



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < n \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $n+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

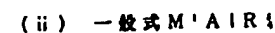
(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウムのようなトリ

$VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 Cl 、 $VO(O-iso-C_2H_5)_2Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_2H_5)_2Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_3 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_2H_5)_2$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_2H_5$ 、 OH などを例示することができる。

共重合反応に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、



(ここで R^1 および R^2 は炭素原子数通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なってもよい。Xはハロゲン、 n は $0 \leq n \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $n+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、



(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムと

アルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_{0.5}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアル

ニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。また (i) に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$ 、 C_2H_5 などを例示できる。

前記(ii)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_2H_5)_3$ などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

媒体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合反応系に供給する方法が採用される。

共重合反応において、共重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/l、好ましくは0.05ないし3グラム原子/lの範囲である。

また、共重合反応は-50ないし100℃、好ましくは-30ないし80℃、さらに好ましくは-20ないし60℃の温度で実施される。共重合反応は通常は連続法で実施される。その場合、重合原料のエチレン、 α -オレフィン及び5-アルケニル-2-ノルボルネン、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、重合反応混合物が重合反応系から連続的に

該共重合反応は炭化水素媒体中で行われる。炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、ノルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和単量体などを例示することができ、これらの2種以上の混合媒体であっても差しつかえない。

本発明の該エチレン系ランダム共重合体を製造する方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系の可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、もつと好ましくは3ないし1倍の範囲である。また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(Al/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素

に放出される。共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。共重合反応の際の圧力は通常は0を越えて50kg/cm²、好ましくは0を越えて20kg/cm²に維持され、場合によっては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調節剤を存在させることもできる。

共重合に供給されるエチレンと α -オレフィンの供給割合は重合条件によっても異なるが通常モル比で20/80ないし80/20程度であり5-アルケニル-2-ノルボルネンの供給割合はエチレン及び α -オレフィンの合計100モルに対して0.01ないし5モル、好ましくは0.05ないし1モルの範囲であり、生成するエチレン系ランダム共重合体中の各成分の割合が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成となるよう原料オレフィンの供給割合が制御される。また、

共重合反応は生成するエチレン系ランダム共重合体の極限粘度が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の極限粘度に達するまで実施される。

共重合反応によって得られる生成共重合体溶液はエチレン系ランダム共重合体の炭化水素媒体溶液である。該生成共重合体溶液中に含まれるエチレン系ランダム共重合体の濃度は通常は2.0ないし20.0重量%、好ましくは2.0ないし10.0重量%の範囲にある。該生成共重合体溶液を常法に従って処理することによって本発明のエチレン系ランダム共重合体を得られる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性を改善することができる。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系重合体および重合結合型樹脂を挙げることができる。

該オレフィン系重合体として具体的には、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-ノルボル-1-ペン

に好ましくは10ないし40重量部の範囲である。該熱可塑性樹脂用改質剤は必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、凝集防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐候安定剤、帯電防止剤、核剤、顔料、充填剤などの各種の添加剤と共に併用して該熱可塑性樹脂に配合することができる。これらの添加剤の配合割合は適宜である。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤を前記熱可塑性樹脂に配合して熱可塑性樹脂組成物を調製する方法としては、従来から公知の方法を採用することができる。

[実施例]

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、本発明のエチレン系ランダム共重合体の物性の測定及び熱可塑性樹脂組成物の評価は下記の方法に従った。

(1) 共重合体の組成およびアルケニル基含量の測定は ^{13}C -NMR法で行なった。

(2) ノルトフローレート[MFR] $_{230}^{2.18\text{kg}}$ は、

タンなどのようにエチレンを主成分とする結晶性エチレン系重合体、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-ノルボル-1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体などのように炭素原子数が3以上の α -オレフィン成分を主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体などを例示することができる。

該重合結合型樹脂として具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリオクタメチレンアジバミド、デカメチレンアジバミド、ドデカメチレンアジバミド、ポリカプロラクタムなどのポリアミド、ポリフェニレンオキシドなどのポリアリーレンオキシド、ポリアセタール、ポリカーボネートなどを例示することができる。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の配合割合は該熱可塑性樹脂100重量部に対して5ないし60重量部、好ましくは10ないし50重量部、とく

ASTM D1238法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$ は135℃、デカリン中で測定した。

実施例1

攪拌羽根を備えた15ℓのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンの三元共重合を行なった。

重合器上部より、毎時ヘキサンを5ℓ、エチレンを200ℓ、プロピレンを200ℓ、5-ビニル-2-ノルボルネンを2.5gの速度で、また水を重合器ガス相の水素濃度が20モル%となるよう供給し、触媒として(A)VO(OEt)Cl₂を重合器中のバナジウム原子濃度が0.4mmol/ℓとなるように、(B)Al(C₂H₅)₃・Cl₃およびAl(C₂H₅)Cl₂を重合器中のアルミニウム原子濃度がそれぞれ2.24mmol/ℓ、0.96mmol/ℓとなるように連続的に供給した。

共重合反応は60℃で行なった。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なう

とエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体が均一な溶液状態で得られた。重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、80℃で一昼夜減圧乾燥した。この操作でエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体が毎時256gの速度で得られた。

共重合体中のエチレン含有量は78.5mol%、極限粘度 $[\eta]$ 1.18dl/g、5-ビニル-2-ノルボルネン含量0.25mol%、ビニル基含量0.13mol%であり、 $[MFR]_{230}^{2.16kg}$ は2.15g/10分であった。このMFRに基づいて一般式[1]に従って計算された $[\eta]_A$ は0.69dl/g、 $[\eta]_B = 1.80dl/g$ であり、このエチレン系ランゲム共重合体の $[\eta]$ はこの間の値をとった。

実施例2～4 比較例1

(2) グロス(%):ASTM D523

(3) 曲げ初期弾性率(kg/cm²):ASTM D790

(4) アイソット衝撃強度(ノッチ付)(kg·cm/cm):ASTM D256

(5) 外観:射出角板上のフローマークの発生の有無を目視にて観察

<判定>○:フローマークが目立たない

△:やや目立つ

×:フローマークが目立つ

比較例4,5

比較例1,2に示すポリマーを用いて、実施例8と同様の評価を行った。その結果を第2表に示す。

いずれも表面光沢、低温衝撃強度のバランスで劣る。

実施例9

実施例8で用いた実施例1のポリマーの代わりに実施例3のポリマーを用いる他は、実施例8と同様に行った。結果を第2表に示す。

実施例1において、種々の重合条件を変えることにより異なる性状の共重合体を得た。

得られた共重合体を実施例1と同様に評価した。重合条件、共重合体性状等を第1表に示す。

実施例5～7 比較例2

実施例1において、プロピレンをブテン-1に変えて、種々の重合条件を変えることにより異なる性状の共重合体を得た。

実施例8

実施例1で得られたポリマー:20重量%と

$MFR_{230}^{2.16kg}$:25g/min、エチレン含有率:

12mol%のプロピレン・エチレンブロック共重

合体:80重量%とをヘンシエルミキサーで混合

後一軸押出機(設定温度:210℃)で溶融混練し

た後、射出成形機を用いて試験片を成形した。

試料の物性評価は以下の方法で行った。

結果を第2表に示す。

(1) $MFR(230℃, 2.16kg)(g/10min)$:

ASTM D1238

第1表

	V濃度 mol/l	VNB (g/hr)	α-オレフィン	エチレン/α- オレフィン (l/hr)	H ₂ (mol%)	収 量 (g/hr)	エチレン 含量 (mol%)	VNB 含量 (mol%)	ビニル基 含量 mol%	ビニル基 含量/VNB 含量 mol/mol	MFR ^{2.16kg} _{230℃} (g/10min)	[η] (dl/g)	[η] _A (dl/g)	[η] _B (dl/g)
実施例1	0.4	3.5	プロピレン	200/200	20.7	293	80.4	0.25	0.13	0.52	2.15	1.18	0.89	1.80
2	0.3	0.5	•	•	4.4	255	80.3	0.04	0.02	0.50	0.60	2.3	0.89	2.33
3	0.3	1.5	•	190/200	15.5	287	80.1	0.13	0.08	0.62	0.38	1.68	0.98	2.58
4	0.45	7.0	•	200/200	25.5	246	80.5	0.52	0.29	0.58	7.80	0.95	0.53	1.39
5	0.5	0.5	ブテン-1	300/160	3.2	292	91.3	0.03	0.01	0.33	1.80	1.80	0.71	1.87
6	0.5	1.0	ブテン-1	•	7.1	295	90.2	0.08	0.04	0.50	4.70	1.40	0.59	1.54
7	0.5	1.5	•	•	0.2	281	89.9	0.11	0.06	0.55	0.26	2.05	1.05	2.74
比較例1	0.4	0	プロピレン	210/180	2.8	305	80.0	0	0	—	0.37	2.71	0.98	2.58
2	0.45	0	•	210/190	10.5	294	80.0	0	0	—	5.40	1.60	0.57	1.50
3	0.6	0	ブテン-1	270/150	0	246	88.6	0	0	—	1.70	2.00	0.72	1.89

触媒:VO(OEt)₂Cl₂-AlEt_{1.5}Cl_{1.5}/AlEtCl₂(Al/V=8)

重合温度:80℃

VNB:5-ビニル-2-ノルボルネン

$$[\eta]_A = 0.80 \times ([MFR]_{2.16kg}^{2.16kg})^{0.75}$$

$$[\eta]_B = 2.10 \times ([MFR]_{2.16kg}^{2.16kg})^{0.75}$$

第2表

外観	○	○	×	△
アイソット衝撃値 (kg・cm/cm)	-40℃	10.1	13.5	11.8
		12.2	21.0	14.2
曲げ初期 弾性率 (kg/cm ²)	-20℃	10,000	10,100	9,100
グロス	(%)	79	80	34
MFR ^{2.16kg} _{230℃}	(g/10min)	16.0	11.5	13.5
ブレンド率	(wt%)	20	20	20
改質剤		実施例1	• 3	比較例1
		実施例8	• 9	比較例4
				• 5

実施例10

実施例9で用いたプロピレン-エチレンプロフ

ク共重合体の代わりに、MFR^{2.16kg}_{230℃} : 11g

/10minのプロピレンホモポリマーを用いる他は、実施例9と同様に行った。結果を第3表に示す。

比較例6

比較例1に示すポリマーを用いて、実施例10と同様の評価を行った。その結果を第3表に示す。

実施例11

実施例1で得られたポリマー:20重量%と

MFR^{2.16kg}_{230℃} : 6g/10min、エチレン含有率:

3.3mol%のプロピレン-エチレンランダム共重合体とをヘンシェルミキサーで混合後、キヤストフィルム成形機(成形温度:230℃)にてフィルムを成形した。このフィルムの物性評価は以下の方法で行った。

結果は第4表に示す。

(1) ヘイズ(%):ASTM D1003

(2) グロス(%):ASTM D523

(3) フィルムインパクト(kg・cm/cm):

1インチ中の衝撃頭でフィルムを打ち抜く
ときの衝撃破壊エネルギーを測定する。

(4) プロツキング力:ASTM D1893

比較例7

比較例2に示すポリマーを用いて実施例11と
同様の評価を行った。その結果を第4表に示す。

第4表

	改質剤	ブレンド率 (wt%)	ヘイズ (%)	グロス (%)	フィルムインパクト 0℃(kg・cm/cm)	プロツキング力 (g/cm)
実施例11	実施例1	20	2.9	105	2200	2.4
比較例7	比較例2	20	3.5	83	1900	2.5

第3表

アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm)	外観		曲げ初期 弾性率 (kg/cm ²)	グロス (%)	NFR 2 ¹⁶ kg 250℃ (g/10min)	ブレンド率 (wt%)	改質剤	
	23℃	0℃						
	8.9	4.3	14,200	70	5.6	20	実施例3	実施例10
	7.0	3.2	13,800	56	6.2	20	比較例1	比較例6

【発明の効果】

本発明の非晶性ないし低結晶性エチレン系ラン
ダム共重合体は溶融流動性及び成形性に優れ、成
形体の肌及びその艶に優れ、成形体表面のべたつ
きが少なく、かつ熱可塑性樹脂用改質剤として用
いた場合に耐衝撃性の改善効果に優れしかも上記
の性質に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉

外1名